

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 03148304
PUBLICATION DATE : 25-06-91

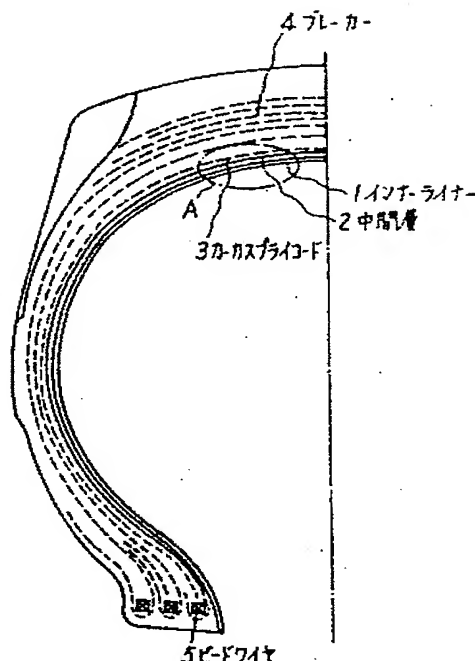
APPLICATION DATE : 01-11-89
APPLICATION NUMBER : 01282855

APPLICANT : BRIDGESTONE CORP;

INVENTOR : NODA YUJI;

INT.CL. : B60C 5/14 C08L 9/00 //(C08L 9/00 ,
C08L 95:00 , C08L 61:04)

TITLE : LARGE BIAS TIRE FOR
CONSTRUCTION VEHICLE



ABSTRACT : PURPOSE: To improve heat resistance by forming an inner liner adjacent member with a rubber composition in which blown asphalt, non-reactive alkyl phenol and sulfur are respectively blended in specific ratios.

CONSTITUTION: In a tire, a rubber composition consisting of butyl halide rubber or the like is disposed as an inner liner 1. An inner liner adjacent member 2 consisting of diene rubber and butyl halide rubber or the like is disposed between the inner liner 1 and a carcass ply layer 3. In this case, the inner liner adjacent member 2 is composed of a rubber composition in which 1 to 6 parts by weight of blown asphalt, 1 to 8 parts by weight of non-reactive alkyl phenol resin and 0.5 to 3 parts by weight of sulfur are blended relative to 100 parts by weight of rubber component. Thus, thermosetting resistance or adhesive strength holding feature after heat aging is improved without generating the bulge of the inner liner 1.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-148304

⑬ Int. Cl.⁵

B 60 C 5/14
C 08 L 9/00
//C 08 L 9/00
95:00
61:04

識別記号

L B C

庁内整理番号

7006-3D
6917-4J

⑭ 公開 平成3年(1991)6月25日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑮ 発明の名称 建設車両用大型バイアスタイヤ

⑯ 特 願 平1-282855

⑰ 出 願 平1(1989)11月1日

⑱ 発 明 者 野 田 雄 二 東京都小平市小川東町3-4-8-203

⑲ 出 願 人 株式会社ブリヂストン 東京都中央区京橋1丁目10番1号

⑳ 代 理 人 弁理士 杉村 暁秀 外5名

明 細 書

1. 発明の名称 建設車両用大型バイアスタイヤ

2. 特許請求の範囲

1. ハロゲン化ブチルゴム単独またはハロゲン化ブチルゴムとジエン系ゴムのブレンドゴムをゴム成分とするゴム組成物をインナーライナーとして配設し、該インナーライナーとカーカスプライ層との間に、ジエン系ゴム、または該インナーライナーよりジエン系ゴムの比率が高いジエン系ゴムとハロゲン化ブチルゴムのブレンドゴムをゴム成分とするインナーライナー隣接部材を配設してなる建設車両用大型バイアスタイヤにおいて、

該インナーライナー隣接部材がゴム成分100重量部に対してブローンアスファルト1～6重量部、非反応性アルキルフェノール樹脂1～8重量部および硫黄0.5～3重量部を配合したゴム組成物よりなることを特徴とする建設車両用大型バイアスタイヤ。

2. 上記非反応性アルキルフェノール樹脂の軟

化点が60～115℃、酸価が1以上60以下である請求項1記載の建設車両用大型バイアスタイヤ。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、耐久性の改良された建設車両用大型バイアスタイヤに関し、更に詳しくはインナーライナーに隣接するゴムを改良することにより耐久性を改良した建設車両用大型バイアスタイヤに関するものである。

(従来の技術)

建設車両用バイアスタイヤのチューブレスタイプのインナーライナーには、耐空気透過性の優れているゴムが望ましく、一般的にはハロゲン化ブチルゴム単独またはインナーライナーに隣接するゴムとの接着性を考慮してハロゲン化ブチルゴムとジエン系ゴムとのブレンドゴムが使用されているが、ハロゲン化ブチルゴムのみでは加硫後の接着が十分ではなく、パンク引きずりを起こすとインナーライナーが剥げ落ちたりするため、接着力

向上のために耐空気透過性を犠牲にしてハロゲン化ブチルゴムとジエン系ゴムとのブレンドが多く使用されている。

ハロゲン化ブチルゴム単独で使用する場合には、隣接ゴムとの接着力向上のためにブローンアスファルトを配合したり、化学結合による接着力アップとして架橋剤（硫黄、硫黄ドナーまたは反応性樹脂）を多量に添加して接着力向上を図る手法が知られている。

また、本出願人は、インナーライナーに隣接するゴムに非反応性アルキルフェノール樹脂を添加することにより、耐熱老化性を損うことなくインナーライナーと隣接ゴムとの接着性改良を図る技術につき既に特許出願を行っている（特開昭60-261706号）。

（発明が解決しようとする課題）

大型タイヤ、特に熱的影響を多大に受ける建設車両用タイヤについては、タイヤゲージが厚く、タイヤ転動により発熱が甚だしいにもかかわらず、タイヤインナー側は放熱効果が十分でないために、

界面の接着力の向上を図る手段においては、かかる接着力の向上が図られても建設車両用タイヤでは同時にゴム硬化が促進され、インナーライナー若しくは隣接ゴムの割れが引き起こされるため、架橋剤の添加には量的な制約が果せられることになる。

本出願人が先に出願した特開昭60-261706号公報記載の技術は上記欠点を解消し得るものであるが、熱的に厳しくかつ長期間使用を行うユーザーの下では、インナーライナーが半球上にふくらまないまでも、かなりの接着力低下が認められた。従って、使用期間が更に延びた場合にはインナーライナーゴムと隣接ゴムとの完全な剥離現象が出てくること懸念される。そこで、より一層の界面接着力の向上が求められている。

上述のことから、本発明の目的は、ハロゲン化ブチルゴムまたはハロゲン化ブチルゴムとジエン系ゴムとのブレンドゴムのインナーライナーと隣接するゴムに対し、熱老化後の接着力向上を図りかつそれ自体耐熱老化性を改良することによりタ

熱的影響を多大に受ける。従って、インナーライナーの接着力向上のためハロゲン化ブチルゴムとジエン系ゴムのブレンドゴムを適用しても熱的影響により硬化してしまい、ライナー割れを発生させ、甚しい場合にはライナー剥離からの隣接ゴム硬化による割れ、剥落が起こり、ケースコード切断に至る。

一方、ハロゲン化ブチルゴム単独では耐空気透過性に優れていると同時に、耐熱硬化性にも優れているためライナー割れは起きなくなるが、隣接ゴムとの反応性結合が熱により切断され、界面接着力が低下する。また、ブローンアスファルトを添加しても走行末期においては隣接ゴムとの界面で剥離を生じ、その効果は十分ではない。特に、熱的に厳しいユーザーにおいては、界面剥離によりインナーライナーが半球状に大きくふくらみ、性能、外観上好ましくなく、また部分的修復ができないという不都合が生じた。

更に、架橋剤として硫黄または硫黄ドナーをインナーライナーまたは隣接ゴムへ添加してこれら

イヤ使用末期におけるインナーライナー剥離防止効果の一層の向上を図って、耐久性の改良された建設車両用大型バイアスタイヤを提供することにある。

（課題を解決するための手段）

上記目的を達成するために本発明の建設車両用大型バイアスタイヤは、ハロゲン化ブチルゴム単独またはハロゲン化ブチルゴムとジエン系ゴムのブレンドゴムをゴム成分とするゴム組成物をインナーライナーとして配設し、該インナーライナーとカーカスプライ層との間に、ジエン系ゴム、または該インナーライナーよりジエン系ゴムの比率が高いジエン系ゴムとハロゲン化ブチルゴムとのブレンドゴムをゴム成分とするインナーライナー隣接部材を配設し、該インナーライナー隣接部材をゴム成分 100重量部に対してブローンアスファルト 1～6 重量部、非反応性アルキルフェノール樹脂 1～8 重量部および硫黄 0.5～3 重量部を配合したゴム組成物よりなるようにしたものである。

上記ジエン系ゴムとしては天然ゴム、ポリイソ

ブレン、スチレン-ブタジエン共重合体またはポリブタジエンゴムを使用するのが好ましい。また、隣接部材としてジエン系ゴムとハロゲン化ブチルゴムを併用して用いる場合、隣接部材のジエン系ゴムの配合量をインナーライナーのそれよりも高くするのは、接着力低下を防止するためである。

ジエン系ゴム単独から成る隣接部材へブローンアスファルトを添加した場合、ブローンアスファルト自身ハロゲン化ブチルゴムと相容性が良いために、加硫による熱によってブローンアスファルトが容易に隣接部材からインナーライナーへ拡散、浸透する。この結果、隣接部材とハロゲン化ブチルゴム含有インナーライナーとの間で分子拡散が容易となり、分子オーダーの相容性が向上して共加硫性が向上する。また、インナーライナーへ拡散したブローンアスファルトと隣接部材中のブローンアスファルトが加硫の熱により重合して結合していくことにより、インナーライナーと隣接部材との界面接着力が一層向上することになる。従って、熟老化後の接着保持性はこの重合反応のた

めに良好なものとなる。

ここで、隣接部材によりハロゲン化ブチルゴムの配合比率の高いインナーライナーにブローンアスファルトを混練りすると、ブローンアスファルトとハロゲン化ブチルゴムとの相容性が良いために隣接部材へのブローンアスファルトの拡散が小さくなる。この結果、分子拡散は隣接部材にブローンアスファルトを添加した場合に比較して少なくなり、同時に重合による結合も少なくなる。従って、ブローンアスファルトは隣接部材へ添加した方が効果が大きく、好ましい。但し、隣接部材へのブローンアスファルトの添加が6重量部を越えると、ブローンアスファルトの移行量が多過ぎるために加硫時に界面にブローンアスファルトの薄層が形成され、却って接着力の低下を来すことになる。従って、2～4重量部が最適である。

次に、本発明で使用する非反応性アルキルフェノール樹脂は、軟化点 60～115℃、酸価 1～60 のもので、p-第3級ブチルフェノール、p-オクチルフェノール、p-フェニルフェノール、p-

-アミノフェノール、p-クミルフェノールを主原料として比較的少量のホルマリンと硫酸、塩酸、シュウ酸、アセチルトルエンスホン酸を触媒として得られるもので、例えば p-tert-オクチルフェノールホルムアルデヒド樹脂、p-sec-ブチルフェノールホルムアルデヒド樹脂、p-tert-ブチルフェノールホルムアルデヒド樹脂、p-tert-アミルフェノールホルムアルデヒド樹脂、p-ノニルフェノールホルムアルデヒド樹脂、p-クミルフェノールホルムアルデヒド樹脂、p-フェニルフェノールホルムアルデヒド樹脂がある。本発明においてはこの非反応性アルキルフェノール樹脂の添加量は、ゴム成分 100重量部に対し 1～8重量部とするが、この理由は 1重量部未満では添加した効果が得られず、一方 8重量部を越えると界面に樹脂の膜が形成されるようになり、却って接着力が低下して好ましくないためである。

また硫黄の添加量はゴム成分 100重量部に対し 0.5～3重量部であることを必要とする。硫黄が 0.5重量部より少ないと有効架橋が少なく、強力

が低下し、接着力も低下し、一方 3重量部より多くなると接着力を増すことができるが、熱硬化性が劣るようになり好ましくない。

尚、本発明で用いる前記ゴム組成物には通常ゴム組成物に用いられる老化防止剤等の配合剤が適宜配合される。

以上の構成より成るゴム組成物を用いてインナーライナー隣接部材を形成することにより本発明の目的は達成される。

(実施例)

以下、本発明を次の実施例により説明する。

第1表に示すインナーライナー用としてのⅠ～Ⅲのハロゲン化ブチル配合ゴムを第2表に示す隣接部材用としてのA～Lの配合ゴムと未加硫状態で 2.3mmのシートとして張り合せ、4mmの深さを有するモールドで 145℃×400分、30kg/cm²の圧力で加硫した。

第 1 表

(重量部)

	I	II	III
Br-IIR	100	90	90
NR	—	10	10
カーボンブラック (GPF)	50	50	50
ブローン アスファルト	—	3	—
亜鉛華	3	3	3
ステアリン酸	1	2	2
促進剤 DM	2.0	2.0	2.0
硫黄	1.5	1.5	1.5

第 2 表

(重量部)

種 類	比較例 A	比較例 B	実施例 C	比較例 D	比較例 E	比較例 F	比較例 G	実施例 H	比較例 I	比較例 J	実施例 K	比較例 L
NR	100	100	100	100	100	40	40	40	40	100	100	100
Br-IIR	—	—	—	—	—	60	60	60	60	—	—	—
カーボンブラック (GPF)	50	50	50	50	50	45	45	45	45	40	50	50
アロマチック オイル	4	4	4	4	4	2	2	2	2	4	4	4
ブローン アスファルト	—	—	3	7	3	—	—	3	3	3	3	3
脂 肪 酸	2	2	2	2	2	1.5	1.5	1.5	1.5	2	2	2
非反応性アルキル フェノール樹脂	—	4	4	4	—	—	4	4	—	4	4	4
亜鉛華	5	5	5	5	5	4	4	4	4	5	5	5
老化防止剤 TP	1	1	1	1	1	0.5	0.5	0.5	0.5	1	1	1
促進剤 NOBS	0.5	0.7	0.7	0.7	0.7	0.4	0.4	0.4	0.4	0.6	1.8	1.8
促進剤 DM	0.3	0.7	0.7	0.7	0.7	0.5	0.5	0.5	0.5	—	1.6	1.6
硫黄	2.0	1.3	1.3	1.3	1.3	2.0	2.0	2.0	2.0	4.0	0.5	0.4

1日放置、冷却後、幅1cm×長さ10cmの刃形に打ち抜いてリボン状のサンプルを作成した。これ等のサンプルにつき引張り試験機にて引張りスピード 50mm/min の速度でオリジナルの剥離抗力を測定し、かつ剥離面の状態を観察し、得た結果を第3表～第4表のオリジナル接着力および剥離面の状態の項に示す。但し第3表はインナーライナー種Ⅰを用いた場合、第4表は同じくⅡおよびⅢをもちいた場合を示す。

次に空気循環式恒温槽にて 100℃で5日間放置し、1日放置、冷却した後、幅1cm×長さ10cmの刃形にてリボン状のサンプルを作成し、引張り試験機にて引張りスピード 50mm/min の速度で熱老化後の剥離抗力を測定し、かつ剥離面の状態を観察し、得た結果を同様に第3表～第4表に示す。

第 3 表

種 類	比較例	比較例	実施例	比較例	比較例	比較例	比較例	実施例	比較例	比較例	実施例	比較例
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
オリジナル接着力 (kg/cm)	3.0	6.5	7.0	5.0	4.0	4.2	7.0	7.0	5.9	4.0	6.5	2.7
剥離面の状態	一部 ストック	ストック	ストック	一部 ストック	一部 ストック	一部 ストック	ストック	ストック	ストック	一部 ストック	ストック	界 面
熱老化後の接着力 (kg/cm)	0.7	3.8	4.3	2.0	3.0	2.3	3.5	4.8	3.5	2.0	3.8	0.9
熱老化後の剥離面 の状態	界 面	一部 ストック	一部 ストック	一部 ストック	界 面	界 面	一部 ストック	一部 ストック	一部 ストック	界 面	一部 ストック	界 面

第 4 表

種 類	比較例	実施例	比較例	実施例
	B	C	G	H
インナーライナー種	Ⅱ	Ⅲ	Ⅱ	Ⅲ
オリジナル接着力 (kg/cm)	7.3	7.7	7.9	8.0
剥離面の状態	ストック	ストック	ストック	ストック
熱老化後の接着力 (kg/cm)	4.4	5.1	4.0	5.5
熱老化後の剥離面 の状態	一部 ストック	一部 ストック	一部 ストック	一部 ストック

ここで剥離面の状態として「界面」というのは2種以上の界面で剥離が進行し、各シート表面に各隣接部材の付着がないことを表わし、「ストック」というのはどちらかのゴム質内で剥離が進行し、全く界面が表われないことを言い、「一部ストック」というのは、界面とストックの混在を表わす。また接着力は数値の大きい方が良好、剥離面の状態は界面の出ない方が良好であることを表わす。

更に、隣接部材の熱老化による物性変化の確認として、前記と同様第2表に示す配合ゴムを2.3mmのシートにした未加硫ゴムを145℃×400分、30kg/cm²の圧力で加硫したスラブ板をJIS 3号の刃形で打抜き1日放置、冷却後のオリジナルおよび100℃×5日間熱老化したサンプルについて引張り物性として伸び、強力および100%モジュラスを測定し、得た結果を第5表に示す。

尚、表中の伸び、強力は数値の大きい方が良好、100%モジュラスは熱老化後では数値の小さい方が耐熱硬化性が良好であることを示す。

第 5 表

種 類		比較例	比較例	実施例	比較例	比較例	比較例	比較例	実施例	比較例	比較例	実施例	比較例
		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
オリジナル	伸び (%)	520	505	540	560	530	600	620	640	630	500	550	535
	強力 (kg/cm ²)	220	215	215	205	216	112	111	109	112	225	210	212
	100%モジュラス (kg/cm ²)	14	13	12	10	14	8	7	6	7	15	10	9
老化後	伸び (%)	320	380	400	400	385	430	450	460	455	190	380	330
	強力 (kg/cm ²)	175	195	200	195	190	90	90	89	91	130	200	170
	100%モジュラス (kg/cm ²)	18	15	14	13	18	11	10	10	10	30	13	12

次に第1図および一部拡大図第2図に示す如く、インナーライナー1に第1表に示すハロゲン化ブチルゴム1を用い、インナーライナー隣接部材層2（カーカス3のプライコーティングゴムとインナーライナー1との中間層）として第2表に示すAとBとCを1本内でそれぞれを半周ずつ入れた、建設用重荷重バイアスタイヤ 18.00-25, 32 プライレーティング（ケーシング構造：3ブレーカー+16プライコード、コード種：6，6-ナイロン、ビード構造：トリプルビード）をつくり、内圧 5 kg/cm²、荷重 90 トン、速度 20 Km/hr の条件で6,000 Km走行させ、インナーライナー1のふくれ状況を評価し、得た結果を第6表に示す。

第 6 表

隣接部材	A	B	C
インナー内面状況	10~20cm ふくれ	4~8cm ふくれ	ふくれなし
数	15	6	0

第2図は第1図のA部の拡大断面図である。

- 1…インナーライナー
2…隣接部材（中間層）
3…カーカスプライコード
4…ブレーカー
5…ビードワイヤ。

上記第6表より、隣接部材にブローンアスファルトと非反応性アルキルフェノール樹脂が添加された場合にはインナーライナーとの接着性が大幅に向上することが分かる。

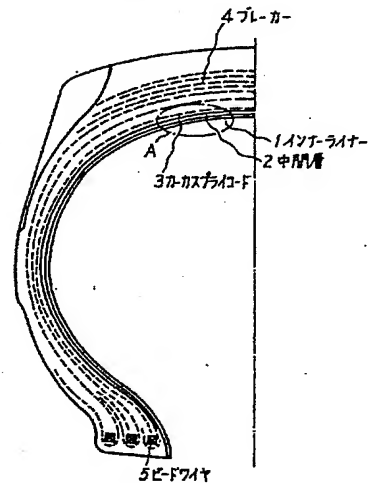
（発明の効果）

以上説明してきたように、本発明の建設車両用大型バイアスタイヤは、インナーライナー隣接部材としてジエン系ゴム単独またはジエン系ゴムとハロゲン化ゴムの特定比のブレンドゴムに前記非反応性アルキルフェノール樹脂とブローンアスファルトと硫黄を特定量配合したゴム組成物により構成したことをにより、第6表に示すようにインナーライナーのふくれを発生することなく、即ち、耐熱硬化性と熱老化後の接着力保持性が優れ、熱環境のもとで耐熱硬化性と接着力の両立を必須要件とする鉱山または建設車両用タイヤとして極めて有用なものである。

4. 図面の簡単な説明

第1図は実施例で用いたタイヤの左半分の断面図、

第 1 図



第 2 図

